

# ORGANIC LED ELEMENT AND PRODUCTION PROCESS THEREOF

**Patent number:** JP2003264083 (A)

**Publication date:** 2003-09-19

**Inventor(s):** OHATA KIMITAKA +

**Applicant(s):** SHARP KK +

**Classification:**

- international: **H01L51/50; H05B33/04; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26;** (IPC1-7): H05B33/04; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26

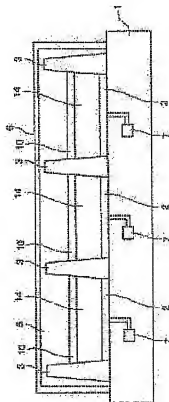
- european:

**Application number:** JP20020063814 20020308

**Priority number(s):** JP20020063814 20020308

## Abstract of JP 2003264083 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the utilization efficiency of light and display quality and achieve a long life. ; **SOLUTION:** The organic LED element comprises a metal electrode, a transparent electrode and an organic layer held between both electrodes, and at least one of a metal oxide and a metal salt is mixed into at least one of the metal electrode and the organic layer. ; **COPYRIGHT:** (C) 2003,JPO



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

**Family list**

1 application(s) for: JP2003264083 (A)

**1 ORGANIC LED ELEMENT AND PRODUCTION PROCESS  
THEREOF**

**Inventor:** OHATA KIMITAKA

**Applicant:** SHARP KK

**EC:**

**IPC:** H01L51/50; H05B33/04; H05B33/10; (+10)

**Publication** JP2003264083 (A) - 2003-09-19  
**info:**

**Priority Date:** 2002-03-08

---

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-264083

(P2003-264083A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A 3 K 0 0 7
33/04		33/04	
33/10		33/10	
33/12		33/12	B
33/22		33/22	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-63814(P2002-63814)

(22) 出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 大畑 公孝

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB18 BB01 CB01

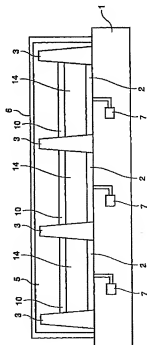
DB03 FA01 FA02

(54) 【発明の名称】 有機LED素子とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光の利用効率と表示品質を向上させ長寿命化を図る。

【解決手段】 金属電極と、透明電極と、両電極に挟まれた有機層とを備え、金属電極および有機層の少なくとも一方に、金属酸化物および金属塩の少なくとも一方が混合されてること。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属電極と、透明電極と、両電極に挟まれた有機層とを備え、金属電極および有機層の少なくとも一方に、金属硫化物および金属塩の少なくとも一方が混合されてなることを特徴とする有機LED素子。

【請求項2】 有機層が電子輸送層を備え、電子輸送層に金属硫化物および金属塩の少なくとも一方が混合されてなることを特徴とする請求項1記載の有機LED素子。

【請求項3】 封止膜をさらに備え、封止膜は中空層を介して透明電極の上に形成されてなることを特徴とする請求項1記載の有機LED素子。

【請求項4】 中空層は厚さが5～100μmであることを特徴とする請求項3記載の有機LED素子。

【請求項5】 複数の画素を形成するための隔壁を基板上にさらに備え、封止膜が隔壁を支持として形成されていることを特徴とする請求項3記載の有機LED素子。

【請求項6】 金属電極が支持基板表面に形成され、有機層が金属電極側から疎水性材料、親水性材料の順番で形成されてなることを特徴とする請求項1記載の有機LED素子。

【請求項7】 請求項6記載の有機LED素子において、有機層を少なくとも親水性材料と疎水性材料から形成し、疎水性材料の形成後に親水性材料を形成することを特徴とする有機LED素子の製造方法。

【請求項8】 アクティブ駆動用素子を備えた基板をさらに備え、金属電極と透明電極に挟まれた有機層がその基板上に形成されてなることを特徴とする請求項1記載の有機LED素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機LED素子とその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 電気信号に対して素早く応答し、多色化が容易なカラー表示装置として有用な有機LED素子は、近年実用化に向けて大きく前進している。有機LED素子は、自発光であるため視認性が高く、また有機材料を主たる原料であるため分子設計が幅広く、多色化が容易である。

【0003】 また、完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるとともに取り扱いが容易であるなどの優れた特性を有し、面光源やディスプレイ、プリンターの光源への応用が進められている。

【0004】 一般的な有機LED素子は、陽極/発光層/陰極を基本構造とし、さらに正孔輸送層/電子輸送層を導入したもの、例えば陽極/正孔輸送層/発光層/陰極/陽極/発光層/電子輸送層/陰極、あるいは、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極などの構成が知られている。これら有機材料は、一般に湿気や熱に対

して耐久性が低いため、信頼性向上のため封止工程を必要とする。

【0005】 これらの有機LED素子は一般的に透明電極（例えばITO）上に順に/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極を形成する。

【0006】 また、フルカラーディスプレイを作成するにあたり、発光層をR、G、Bに塗分けが必要がある。R、G、Bを塗り分ける方法としては、マスク蒸着法やインクジェット法、印刷法、レーザー転写法などが知られる。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 有機LED素子をTF素子を有する基板に設けてアクティブ駆動を行なう場合、従来の素子の形成では基板側から光を取り出すため、TF素子付きの基板の開口率が小さい場合では、1画素あたりの輝度を大きくする必要がある。この場合、輝度を高めるための大きな電流値を必要としそれにより寿命が短くなる欠点がある。

【0008】 そのため、TF素子付きの基板上に金属電極を設け、かつ、基板と対向する側に透明電極を設けて、透明電極側から光を取り出す方法が開示されている（Asia Display/IDP p.1395-1398）。

【0009】 しかしながら、TF素子付き基板を用いる場合、単に対向電極を透明し、従来の素子の作成順序を変えただけでは、商品に耐えうるような良好な特性を得ることが難しい。

【0010】 例えば、TF素子付きの基板に金属電極を設け、この金属電極に電子輸送性発光層/ホール輸送層をこの順に形成し、基板と対向する電極から光取り出しを行なう場合、従来のように電子輸送性発光層が親水性、ホール輸送層が親水性である材料系では、親水性である電子輸送性発光層を先に成膜するため、スピンコート法やインクジェット法では、水溶性ホール輸送層を均一に成膜することができず、均一な発光を得ることができない。また、電子輸送性発光層、ホール輸送層乾燥時に金属電極が酸化化する可能性がある。

【0011】 そこで、この発明では、転写用フィルム上にホール輸送層、電子輸送性発光層をこの順に形成し、レーザー転写方式を用いて、金属電極（陰極）上に少なくとも有機層と透明電極の形成を行ない、金属電極上に電子輸送性発光層/ホール輸送層をこの順に形成することを特徴とする。さらに、金属電極および有機層の少なくとも一部に金属硫化物、金属塩を含めることにより、特性の良好な有機LED素子を提供するものである。

##### 【0012】

【課題を解決するための手段】 この発明は、金属電極と、透明電極と、両電極に挟まれた有機層とを備え、かつ、少なくとも有機層の一部を転写法にて形成する有機LED素子において、金属電極および有機層の少なくとも一方に、金属硫化物および金属塩の少なくとも一方が混

合されてなることを特徴とする有機LED素子を提供する。

【0013】金属電極が、金属材料と金属酸化物および金属塩の少なくとも一方との混合物から形成されてもよい。有機層が少なくともその一部に金属酸化物および金属塩の少なくとも一方を含んでもよい。

【0014】金属電極および有機層が、それら一部に金属酸化物および金属塩の少なくとも一方を含んでもよい。有機層が電子輸送層を備え、電子輸送層に金属酸化物および金属塩の少なくとも一方が混合されてなることが好ましい。

【0015】封止膜をさらに備え、封止膜は中空層を介して透明電極の上に形成されてもよい。中空層は厚さが5〜100 $\mu\text{m}$ であってもよい。

【0016】複数の画素を形成するための隔壁を基板上にさらに備え、封止膜が隔壁を支台として形成されていることが好ましい。アクティブ駆動用素子を備えた基板をさらに備え、金属電極と透明電極に挟まれた有機層がその基板上に形成されてなることが好ましい。金属電極が支持基板表面に形成され、有機層が金属電極側から疎水性材料、親水性材料の順で形成されてもよい。また、この発明は、有機層を少なくとも親水性材料と疎水性材料から形成し、疎水性材料の形成後に親水性材料を形成することを特徴とする有機LED素子の製造方法を提供するものである。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面を用いて説明する。図1は、本発明に係る有機EL素子の基本的な構成を示す断面図である。同図に示すように、有機EL素子は、隔壁3を有する支持基板1に第一電極（金属電極）2を形成し、有機層14と、第二電極（透明電極）10とを積層し、封止膜6により封止し、第二電極10と封止膜6との間には中空のギャップ5を設けた構成となっている。ここで、第二電極10と封止膜6との中空のギャップは、有機層4と基板1との間の導波モードと消滅させ、正面方向への光の取り出し効率を高める構成となっている。そして、特にこの発明では、第一電極2および有機層14の少なくとも一方に金属酸化物および金属塩の少なくとも一方が混合される。

【0018】支持基板1の材料は、従来の有機EL素子用に使用されているものであれば特に限定されるものではない。また、支持基板1には、アクティブ駆動用素子7（例えばTFT素子など）を備えてもよい。支持基板1はコントラスト向上のため、黒色または可視光の吸収が大きい基板が好ましい。

【0019】支持基板1の材料としては、例えば石英、ソーダガラス、セラミック材料、シリコン基板等の無機材料、ポリイミド、ポリエステル等の有機材料が挙げられる。

【0020】また、有機層4からの発光は支持基板1に

対して逆方向に取り出されるため、各画素における開口率を稼ぐためのアクティブ駆動用素子の数や大きさ、配置などの制約を受けないので、アクティブ駆動用素子7をより自由に設計を行うことができる。また、支持基板1に位置合わせ用のマーカーを付けておくと、より正確に有機層4、電極2、10のパターニングができるため特に好ましい。

【0021】第一電極2は、特に限定するものではないが、1種類以上の金属材料から形成され、例えば、マグネシウム、リチウム、カルシウム、銀、アルミニウム、インジウム、セシウム、銅などが挙げられる。

【0022】また、第一電極2を構成する金属材料に混合する金属酸化物、又は金属塩は、特に限定するのではなく、例えば、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{CsF}$ などが挙げられる。支持基板1と対向する第二電極10は、可視光における透過率が80%であることが好ましく、その材料としては、インジウム—スズ酸化物（ITO）やSnO<sub>2</sub>、酸化亜鉛酸化インジウム、酸化亜鉛アルミニウム、クロム、金などが挙げられる。

【0023】隔壁3は、上下リークやクロストークの防止、画素間における有機材料混合防止のためのブロック膜及び封止膜と第二電極との中空ギャップを設けるためのスペーサーとして機能し、画素部の周囲または一部に存在することが望ましい。隔壁3はその大きさ、形状を限定するものではない。

【0024】また、隔壁3の高さは、第二電極10と封止膜6との間に中空のギャップ5を得るために5〜100 $\mu\text{m}$ が好ましい。隔壁3の高さが5 $\mu\text{m}$ より小さいと封止膜6の貼り付け工程時に第二電極10や有機層4に傷を付ける可能性があり、好ましくない。また、その高さが100 $\mu\text{m}$ より大きいと、封止膜6と第二電極10との間に均一なギャップを得ることが困難になるだけで、光の取り出し効率はあまり変わらない。

【0025】このような、隔壁3の材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ などの無機材料やポリイミドやフォトレジストなどの有機材料が挙げられるが、これらを組み合わせて用いてもよい。さらに、隔壁3はブラックマトリックスを兼ねてもよい。また、隔壁3の形成工程は、有機層4の形成前、形成後どちらでもよく、特に限定するものではない。

【0026】有機層14は単層構造でも多層構造でもよく、たとえば下記の構成が挙げられる。

- (1) 有機発光層
- (2) ホール輸送層/有機発光層
- (3) 有機発光層/電子輸送層
- (4) ホール輸送層/有機発光層/電子輸送層
- (5) ホール注入層/ホール輸送層/有機発光層/電子輸送層

【0027】有機発光層は、単層、積層のどちらでも良く、また低分子、高分子、低分子と高分子とのハイブリ

ットのいずれでもよい。また、注入材料、電荷制限材料などの無機材料を挿入してもよい。

【0028】有機発光材料としては、低分子発光材料として、8-ヒドロキシキノリール誘導体やチアゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、キナクリドン誘導体、ステリルアクリレン誘導体、ペリレン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、スピロ化合物、蛍光性金属錯体、師-ロー誘導体が挙げられる。

【0029】また、高分子発光材料としては、ポリパラフィニレンビニレン（PPV）誘導体やポリビニルカルバゾール（PVK）、ポリフルオレン誘導体、ポリチオフェン誘導体が挙げられる。

【0030】また、これらの材料を組み合わせた、ドーパント材料、例えばタマリシ誘導体やキナクリドン誘導体、公知のレーザー用色素などの添加剤を組み合わせてもよい。

【0031】ホール輸送層の材料としては、例えばトリフェニルアミン誘導体やPPV誘導体、PVK、ポリアニリン、PEDOT/PSSなどの導電性高分子、p型半導体材料などが挙げられる。

【0032】電子輸送層の材料としては、オキサジアゾール誘導体や有機金属錯体、PPV誘導体などが挙げられる。なお、有機層14の一部に金属酸化物、および/又は金属塩を混合する場合には、電子輸送層に混合することが好ましい。

【0033】封止膜6の封止方法は特に限定するものではなく、封止用ギャップを貼り合わせたり、有機物や無機物によるバシペーション、ラミネートによる封止などが挙げられるが、封止膜6側から発光を得るために透明性が高いことが好ましく、封止膜6の材料としては、ガラス、PETフィルムなどが挙げられる。

【0034】また、第二電極10と封止膜6との間にギャップ6を設ける必要があり、このギャップ5は封止膜6と隔壁3の頂部との間が5〜100 $\mu$ mとなるよう形成される。封止時の誤差は、そのまま、第二電極10と封止膜6との中空のギャップ中を満たすことによるために、乾燥した不活性ガス中にて行なう必要がある。このよう不活性ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げられる。

【0035】また、封止膜6は必要に応じて偏向板を兼ねてもよい。さらに、防湿材などと一緒に組み合わせてもよい。

【0036】図2は、この発明による有機LED素子の一例を示す図1対応図である。図2の構成においては、第一電極21は、従来の第1電極を形成する金属材料と金属酸化物又は金属塩（LiF、Li<sub>2</sub>Oなど）を混合することにより形成される。図1に示す有機層14が図2では有機発光層4とホール輸送層9から構成される。その他の構成は図1のものと同様である。

【0037】図3は、この発明による有機LED素子の他の例を示す図1対応図である。図3の構成においては、図1に示す有機層14が、電子輸送層22と、有機発光層4と、ホール輸送層9から構成され、電子輸送層22は、一般的な電子輸送層形成材料と金属酸化物又は金属塩（LiF、Li<sub>2</sub>Oなど）とを混合することにより形成される。その他の構成は図1のものと同様である。

【0038】図4は、この発明による有機LED素子のさらに他の例を示す図1対応図である。図4の構成においては、第1電極21が図2に示す第1電極21と同等の材料で形成され、有機層14が図3のものと同様に、電子輸送層22と、有機発光層4と、ホール輸送層9から構成され、電子輸送層22は、図3に示す電子輸送層22と同等の材料で形成される。

【0039】次に本発明による有機LED素子の製造方法を図5を用いて説明する。まず、アクティブ駆動用素子（TFT素子）7をガラス基板（支持基板上）1に公知の方法にて形成する。このとき、アクティブ駆動用素子7は有機、無機どちらでもよく特に限定するものではない。さらに第一電極21として、金属材料とそれに混合させる金属酸化物又は金属塩とをスパッタ法、真空蒸着法、MOCVD法など公知の方法にて形成する。

【0040】つづいて、図5（a）に示すようにフォトリソグラフィ法など公知の方法によりストライプ状などの所定の形状・サイズに第一電極21をパターンニングする。

【0041】続いて図5（b）に示すように隔壁3を、例えばフォトリソグラフィ法、印刷法、レーザーによる転写法などにより形成する。ここで第一電極21と隔壁3の形成順は特に限定するものではなく、隔壁3を形成してから第一電極21を形成してもよい。

【0042】続いて、公知の方法にて基板洗浄を必要に応じて行なう。これらの基板洗浄方法としては、例えば超音波洗浄、シャワー洗浄、蒸気洗浄、UVオゾン洗浄、プラズマ洗浄にて基板の洗浄を行なう。また、これらの洗浄工程において第一電極21の表面が酸化した場合に、これらの金属酸化物の膜厚が厚すぎると有機LEDの駆動電圧が上昇するため、好ましくない。そのため、逆スパッタやエッチングなどにより酸化膜を剥離する必要がある。この時、必ずしも酸化膜すべてを剥離する必要はなく、酸化膜の膜厚は100Å以下であればよい。

【0043】次に、図1に示す有機層14の成膜を行なう。有機層14の成膜は、真空蒸着法などの乾式法やスピンコート法、インクジェット法、印刷法などの塗布法、レーザーなどを用いた転写法などの公知の方法にて行ない、有機層14を積層とするのであれば、上記方法繰り返して行なってもよいし、組み合わせてもよい。また、必要に応じてLiFやLi<sub>2</sub>O、CsFなどの金属酸化物、金属塩を積層してもよい。

【0044】ここで、ウェットプロセスにて有機LED素子を作成する場合、有機材料を溶解させた塗液と電極との反応や電極の酸化、疎水性材料と親水性材料との積層では、濡れ性の違いによる膜厚むらが生じやすいため、スピンコート法やインクジェット法よりもレーザーによる転写法による形成が特に好ましい。

【0045】レーザーによる転写法では、まず有機層14を、少なくともベースフィルム、つまり熱伝播層、剥離層を含む多層構成からなる転写用フィルムに、例えばスピンコート法やインクジェット法、印刷法にて形成する。

【0046】この場合、転写フィルム上にホール輸送層9、有機発光層4を形成するため、ホール輸送層9が親水性、有機発光層4が撥水性であっても均一に成膜することができる。

【0047】形成した転写用フィルム11を最表面（この場合有機発光層14）と第一電極21が接するように基板1上に貼り合わせる。この時、基板1と転写用フィルム11を貼り合わせる際に基板1と転写用フィルム11との間に気泡が残らないようにすることが好ましい。気泡が残ってしまうと転写が旨くいかず、所望するパターン及び膜厚に転写が行われないことがある。脱気を行う方法は、例えば基板1と転写用フィルム11との間を真空ポンプにて脱気したり、基板1上から転写用フィルム11をセットした後に転写用フィルム11上からローラーを転がして脱気してもよく、これらを含めて行うことが好ましい（図4（c））。

【0048】続いてレーザー12を照射して、転写を行う。このときレーザーは、転写を行う部分に照射する。すなわち、レーザーが照射された所だけが転写される（図4（d））。

【0049】このとき、レーザーの出力は特に限定するものではないが、出力が大きいと有機材料にダメージを与えてしまうので好ましくない。また、出力が小さすぎると、転写が不十分でまだらに転写してしまったりする可能性があり好ましくない。

【0050】また、用いるレーザーの種類は特に限定するものではなく、例えばVAGレーザーや半導体レーザーなどが挙げられるが、レーザーの出力が安定しているものが好ましく、用いるレーザーの波長においてもなんら限定するものではない。転写を部分にレーザーを照射した後に転写用フィルムを剥離することにより有機層14の形成が終了する（図4（e））。

【0051】これらの転写工程は、電極の酸化や有機層の劣化を抑えるために乾燥した不活性ガス中にて行うことが特に好ましい。第一電極21と対向する第二電極10（図1）は、レーザー12による転写法にて有機層14と同時に形成しても良いし、有機層14を形成後、例えば空蒸着法やスパッタ法、塗布法、印刷法など公知の方法にて成膜してもよい。

【0052】封止膜6の形成は、絶縁膜の一部を支台として利用し、第二電極10と封止膜6との間に均一な中空なギャップが生じるように行なわなければならない（図4（f））。この時、封止膜固定用の接着剤には、熱硬化性接着剤、紫外線硬化性接着剤などを使用できる。

【0053】

【実施例】以下、図1～図4を参照してこの発明の実施例を詳述する。これによって、この発明が限定されるものではない。

#### 実施例1

TFT素子付きのガラス基板（厚さ0.7mm）上に第一電極2としてアルミニウムとIF（10wt%）の共蒸着膜（厚さ150nm）を抵抗加熱法にて成膜した後、フォトリソグラフィ法にて画素を形成し、第一電極付きの支持基板1を作成した。続いて、第一電極付き支持基板1上に画素を囲うように隔壁3としてSiO<sub>2</sub>をフォトリソグラフィ法にて7μmの厚さに成膜した。

【0054】一方、転写用フィルムとして、まず、ベースフィルム上に光一熱変換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を5μmの厚さにスピンコート法にて成膜し室温にて乾燥した。続いて、剥離層としてポリαメチルステチレン膜を1μmの厚さにスピンコート法にて成膜し室温乾燥を行った。

【0055】このようにして作成した転写用フィルム上に第二電極10として酸化亜鉛酸化したインジウム酸をDCマグネトロンスパッタ法にて150nmの厚さに成膜した。このように転写用フィルム上に第二電極10を形成した後、第二電極10の表面にV-オゾン洗浄を15分間施した。

【0056】続いてホール輸送層9としてPEDOT/PSS（溶媒：水）を30nmの厚さにスピンコート法にて成膜後、窒素雰囲気下において130℃の温度で5分間乾燥した。

【0057】その後、有機発光層4としてポリフルオレン誘導体（溶媒：トルエン）を80nmの厚さにスピンコート法にて成膜し、窒素雰囲気下において130℃の温度で1時間乾燥し、転写用フィルムを作成した。

【0058】このように作成した転写用フィルムを前記のように準備した支持基板1にセットした後に転写用フィルム上をローラーにて転写用フィルムと第一電極付き基板1との間の脱気を行ないながら転写用フィルムと第一電極付き基板1の間を真空ポンプにて脱気を行った。

【0059】その後、転写用レーザーを転写用フィルム上から照射した。この時の転写用レーザーのパワーは、16Wであった。レーザー照射後転写用フィルムを剥離するとレーザーをスキャンさせた場所のみに有機層14と第二電極10とが転写法にて形成されていた。

【0060】転写法にて第二電極10を形成した支持基板1に前もって洗浄しておいた封止ガラスを隔壁3と接するように貼り付けて封止膜6を形成し、第二電極10と封止ガラスとの間の中空ギャップが6 $\mu$ m以上になるように封止を行なった。なお、これら転写用フィルムと第一電極の張り合わせから封止までの工程は乾燥した窒素中に行なった。

【0061】このようにして作成した有機LED素子に駆動用電源及び信号を入力したところ動画表示が可能なディスプレイが完成し、画素に印加した電圧が5Vのとき500cd/m<sup>2</sup>を得ることができた。

#### 【0062】比較例1

第一電極2をアルミニウム単体としたこと以外は実施例1と同様とした。この素子では、画素に印加した電圧が10Vを超えたあたりで辛うじて発光を観察できる程度の輝度しか得ることができなかった。

#### 【0063】比較例2

隔壁3を形成しなかったこと、第二電極10と封止膜6との中空ギャップをなしにしたこと以外は実施例1と同様とした。このディスプレイでは、画素に印加した電圧が8Vの時500cd/m<sup>2</sup>の輝度を得ることができたが、実施例1と比較して高電圧を必要とした。

#### 【0064】比較例3

第一電極2をアルミニウムと酸化リチウム(10wt%)との混合体としたこと以外は実施例1と同様とした。このパネルは実施例1と比べ何ら色味の異なるパネルが得られなかった。

#### 【0065】実施例2

TFT素子付きのガラス基板(0.7mm)上に第一電極2としてアルミニウムとLiF(10wt%)の共蒸着膜(厚さ150nm)を抵抗加熱法にて成膜した後、フォトリソグラフィ法にて画素を形成し、第一電極付きの支持基板1を作成した。続いて、第一電極付き支持基板1上に画素を囲うように隔壁3としてSiO<sub>2</sub>をフォトリソグラフィ法にて7 $\mu$ mの厚さに成膜した。

【0066】一方、転写用フィルムとして、まず、ベースフィルム上に光-熱変換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を5 $\mu$ mの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温にて乾燥した。

【0067】続いて、剥離層としてポリ $\alpha$ -メチルスチレン膜を1 $\mu$ mの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温乾燥を行なった。このようにして作成した転写用フィルム上にホール輸送層9としてPEDOT/PSS(溶媒:水)を30nmの厚さにスピンコート法にて成膜後、窒素雰囲気下において130°Cの温度で5分間乾燥した。

【0068】その後、有機発光層4としてポリフルオレン誘導体(溶媒:トルエン)を80nmの厚さにスピンコート法にて成膜し、窒素雰囲気下において130°Cの温度で1時間乾燥し、転写用フィルムを作成した。

【0069】このように作成した転写用フィルムを前記のように準備した支持基板にセットした後に転写用フィルム上をローラーにて転写用フィルムと第一電極付き基板1との間の脱気を行ないながら転写用フィルムと第一電極付き基板1の間を真空ポンプにて脱気を行なった。

【0070】その後、転写用レーザーを転写用フィルム上から照射した。この時の転写用レーザーのパワーは、16Wであった。レーザー照射後転写用フィルムを剥離するとレーザーをスキャンさせた場所のみに有機層14が転写法にて形成されていた。

【0071】この支持基板1をスパッタ装置にセットし、所定の真空度時にDCマグネトロンスパッタ法にて酸化亜鉛酸化インジウムの第二電極10を150nmの厚さに成膜した。

【0072】この第二電極10を形成した支持基板1に前もって洗浄しておいた封止ガラスを隔壁3と接するように貼り付けて封止膜6を形成し、第二電極10と封止ガラスとの間の中空ギャップが6 $\mu$ m以上になるように封止を行なった。なお、これら転写用フィルムと第一電極の張り合わせから封止までの工程は乾燥した窒素中に行なった。

【0073】このようにして作成した有機LED素子に駆動用電源及び信号を入力したところ動画表示が可能なディスプレイが完成し、画素に印加した電圧が5Vのとき500cd/m<sup>2</sup>を得ることができた。

#### 【0074】比較例4

有機層14の形成を、隔壁3を形成した第一電極付き支持基板1上にインクジェット方式にて、まず有機発光層4としてポリフルオレン誘導体(溶媒:トルエン)を塗布し、窒素雰囲気下において130°Cの温度で1時間乾燥した後(膜厚80nm)、ホール輸送層9としてPEDOT/PSSを塗布(膜厚30nm)した。その後130°C、5分乾燥を行なった。それ以外は実施例2と同様とした。

【0075】この素子からは均一な面発光が得られただけではなく、各画素内においても均一な発光が得られなかった。これは、発光層4が疎水性に対し、PEDOT/PSSが親水性のために発光層4上でPEDOT/PSSが弾かれてしまい均一な成膜行なわれず、画素内において膜むらが生じ、これにより輝度むらが生じたと考えられる。

#### 【0076】実施例3

TFT素子付きのガラス基板(厚さ0.7mm)上に第一電極2として銀とLiF(10wt%)の共蒸着膜を150nmの厚さに抵抗加熱法にて成膜した後、フォトリソグラフィ法にて画素を形成し、第一電極付きの支持基板1を作成した。

【0077】一方、有機層形成転写用フィルムとして、まず、ベースフィルム上に光-熱変換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を5 $\mu$ mの厚さにスピンコ



一ト法にて成膜し、室温にて乾燥した。

【0078】続いて、剥離層としてポリ $\alpha$ メチルスチレン膜を $1\mu\text{m}$ の厚さにスピコート法にて成膜し、室温乾燥を行なった。このようにして作成した有機層形成転写用フィルム上にホール輸送層9としてPEDOT/PSS(溶媒:水)を $30\text{nm}$ の厚さにスピコート法にて成膜後、窒素雰囲気下において $130^\circ\text{C}$ の温度で5分間乾燥した。

【0079】その後、有機発光層4として赤色発光ポリフルオレン誘導体(溶媒:トルエン)を $80\text{nm}$ の厚さにスピコート法にて成膜し、窒素雰囲気下において $130^\circ\text{C}$ の温度で1時間乾燥し、有機層形成転写用フィルムを作成した。

【0080】このように作成した転写用フィルムを前記第一電極付き支持基板にセットした後有機層形成転写用フィルム上をローラーにて転写用フィルムと第一電極付き基板1との間の脱気を行ないながら有機層形成転写用フィルムと第一電極付き基板1の間を真空ポンプにて脱気を行なった。

【0081】その後、転写用レーザーを有機層形成転写用フィルム上から赤色発光画素を形成する部位にレーザー照射し、赤色発光画素を形成した。この時の転写用レーザーのパワーは、 $16\text{W}$ であった。レーザー照射後転写用フィルムを剥離するとレーザーをスキャンさせた場所のみに有機層14が転写法にて赤色発光画素を形成した。同様に、青色発光画素、緑色発光画素を形成した。

【0082】同様に、隔壁形成転写フィルムとして、まず、ベースフィルム上に光熱変換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を $5\mu\text{m}$ の厚さにスピコート法にて成膜し、室温にて乾燥した。

【0083】続いて、剥離層としてポリ $\alpha$ メチルスチレン膜を $1\mu\text{m}$ 、スピコート法にて成膜し、室温乾燥を行なった。このようにして形成したフィルム上に隔壁3としてポリイミドをスピコート法にて $7\mu\text{m}$ の厚さに成膜後、 $90^\circ\text{C}$ の温度で1.5時間乾燥させ、隔壁形成転写フィルムを作成した。

【0084】作成した隔壁形成転写フィルムを、有機層14が形成された支持基板1にセットし有機層形成転写フィルムと同様に脱気を行なった。その後、転写用レーザーにて画素を囲うようにレーザー照射し、有機層14の上で隔壁3を形成した。レーザー照射後転写用フィルムを剥離するとレーザーをスキャンさせた場所のみに隔壁3が転写法にて形成されていた。

【0085】続いて前もって洗浄を行なったおいた封止ガラスを隔壁3の上に貼り付けたことにより封止膜6を形成し、第二電極10と封止ガラスとの間の中空ギャップが $7\mu\text{m}$ であるフルカラー有機LED素子を作成した。

【0086】このようにして作成した有機LEDパネル

に駆動用電源及び信号を入力したところ動画表示が可能なフルカラーディスプレイが完成した。

#### 【0087】実施例4

TFT素子付きのガラス基板(0.7mm)上に第一電極2として銀を $150\text{nm}$ の厚さに抵抗加熱法にて成膜した後、フォトリソグラフィ法にて画素を形成し、第一電極付きの支持基板1を作成した。続いて、第一電極付き支持基板上に画素を囲うように隔壁として $\text{SiO}_2$ をフォトリソグラフィ法にて $7\mu\text{m}$ の厚さに成膜し、この基板を真空蒸着機にセットし、電子輸送層2として $\text{Alq}_3$ と $\text{Li}_2\text{O}$ (5wt%)との混合層(厚さ $20\text{nm}$ )を形成した。

【0088】一方、転写用フィルムとして、まず、ベースフィルム上に光熱変換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を $5\mu\text{m}$ の厚さにスピコート法にて成膜し、室温にて乾燥した。

【0089】続いて、剥離層としてポリ $\alpha$ メチルスチレン膜を $1\mu\text{m}$ の厚さにスピコート法にて成膜し、室温乾燥を行なった。このようにして作成した転写用フィルム上に第二電極として酸化亜鉛酸化インジウム膜をDCマグネトロンスパッタ法にて $150\text{nm}$ 成膜した。

【0090】このように転写用フィルム上に第一電極10を形成した後、第二電極10の表面をUV-オゾン洗浄15分を行なった。続いてホール輸送層9としてPEDOT/PSS(溶媒:水)を $30\text{nm}$ の厚さにスピコート法にて成膜後、窒素雰囲気下において $130^\circ\text{C}$ の温度で5分間乾燥した。

【0091】その後、有機発光層4としてポリフルオレン誘導体(溶媒:トルエン)を $80\text{nm}$ の厚さにスピコート法にて成膜し、窒素雰囲気下において $130^\circ\text{C}$ の温度で1時間乾燥し、転写用フィルムを作成した。

【0092】このように作成した転写用フィルムを、前記のように準備した支持基板にセットした後転写用フィルム上をローラーにて転写用フィルムと第一電極付き基板1との間の脱気を行ないながら、転写用フィルムと第一電極付き基板1の間を真空ポンプにて脱気を行なった。その後、転写用レーザーを転写用フィルム上から照射した。この時の転写用レーザーのパワーは、 $16\text{W}$ であった。レーザー照射後転写用フィルムを剥離すると、レーザーをスキャンさせた場所のみに有機層14と第二電極10が転写法にて形成されていた。

【0093】転写法にて第二電極10を形成した支持基板1に前もって洗浄しておいた封止ガラス( $d=1.5$ )を隔壁3と接するように貼り付けて封止膜6を形成し、第二電極10と封止ガラスとの間の中空ギャップが $6\mu\text{m}$ 以上になるように封止を行なった。なお、これら転写用フィルムと第一電極2の張り合わせから封止までの工程は乾燥した窒素中に行なった。

【0094】このようにして作成した有機LED素子に駆動用電源及び信号を入力したところ動画表示が可能な

ディスプレイが完成し、画素に印加した電圧が5Vのとき500cd/m<sup>2</sup>を得ることができた。

#### 【0095】実施例5

TFT素子付きのガラス基板(0.7mm)上に第一電極2としてアルミニウムとLiF(10wt%)との共蒸着膜を150nmの厚さに抵抗加熱法にて成膜した後、フォトリソグラフィ法にて画素を形成し、第一電極付きの支持基板1を作成した。

【0096】続いて、第一電極付き支持基板1上に画素を囲うように隔壁3としてSiO<sub>2</sub>をフォトリソグラフィ法にて7μmの厚さに成膜し、基板1を真空蒸着機にセットし、電子輸送層22としてAlq<sub>3</sub>とLi<sub>2</sub>O(5wt%)との混合物(厚さ20nm)を形成した。

【0097】一方、転写用フィルムとして、まず、ペーシウム上に光一熱変換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を5μmの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温にて乾燥した。

【0098】続いて、剥離層としてポリαメチルスチレン膜を1μmの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温乾燥を行なった。このようにして作成した転写用フィルム上に第二電極10として酸化亜鉛酸化インジウム膜をDCマグネトロンスパッタ法にて150nm成膜した。

【0099】このように転写用フィルム上に第二電極10を形成した後、第二電極10の表面をUV-オゾン洗浄15分行なった。続いてホール輸送層としてPEDOT/PSS(溶媒:水)を30nmの厚さにスピンコート法にて成膜後、窒素雰囲気下において130℃の温度で5分間乾燥した。その後、有機発光層としてポリフルオレン誘導体(溶媒:トルエン)を80nmスピンコート法にて成膜し、窒素雰囲気下において130℃の温度で1時間乾燥し、転写用フィルムを作成した。

【0100】このように作成した転写用フィルムを前記のように準備した支持基板1にセットした後に転写用フィルム上をローラーにて転写用フィルムと第一電極付き基板1との間の脱気を行ないながら転写用フィルムと第一電極付き基板1の間を真空ポンプにて脱気を行なった。

【0101】その後、転写用レーザーを転写用フィルム上から照射した。この時の転写用レーザーのパワーは、16Wであった。レーザー照射後転写用フィルムを剥離するとレーザーをスキャンさせた場所のみに有機層14と第二電極10とが転写法にて形成されていた。

【0102】転写法にて第二電極10を形成した支持基板1に前もって洗浄しておいた封止ガラスを隔壁と接するように貼り付けて封止膜6を形成し、第二電極10と封止ガラスとの間の中空ギャップが6μm以上になるよう貼り付け、封止を行なった。なお、これら転写用フィルムと第一電極2の張り合わせから封止までの工程は乾燥した窒素中に行なった。

【0103】このようにして作成した有機LED素子に

駆動用電極及び信号を入力したところ動画表示が可能なディスプレイが完成し、画素に印加した電圧が5Vのとき500cd/m<sup>2</sup>を得ることができた。

#### 【0104】実施例6 TFT素子付きのガラス基板

(0.7mm)上に第一電極2としてアルミニウムとLiF(10wt%)との混合物を150nmの厚さに抵抗加熱法にて成膜した後、フォトリソグラフィ法にて画素を形成し、第一電極付きの支持基板1を作成した。

【0105】続いて、第一電極付き支持基板1上に画素を囲うように隔壁としてSiO<sub>2</sub>をフォトリソグラフィ法にて7μmの厚さに成膜し、この基板1を真空蒸着機にセットし、電子輸送層22としてAlq<sub>3</sub>(厚さ20nm)を形成した。

【0106】一方、転写用フィルムとして、まず、ペーシウム上に光一熱変換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を5μmの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温にて乾燥した。続いて、剥離層としてポリαメチルスチレン膜を1μmの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温乾燥を行なった。

【0107】このようにして作成した転写用フィルム上に第二電極10として酸化亜鉛酸化インジウム膜をDCマグネトロンスパッタ法にて150nmの厚さに成膜した。このように転写用フィルム上に第二電極10を形成した後、第二電極10の表面をUV-オゾン洗浄15分行なった。続いてホール輸送層としてPEDOT/PSS(溶媒:水)を30nmの厚さにスピンコート法にて成膜後、窒素雰囲気下において130℃の温度で5分間乾燥した。

【0108】その後、有機発光層4としてポリフルオレン誘導体(溶媒:トルエン)を80nmの厚さにスピンコート法にて成膜し、窒素雰囲気下において130℃の温度で1時間乾燥し、転写用フィルムを作成した。

【0109】このように作成した転写用フィルムを前記のように準備した支持基板1にセットした後に転写用フィルム上をローラーにて転写用フィルムと第一電極付き基板1との間の脱気を行ないながら転写用フィルムと第一電極付き基板1の間を真空ポンプにて脱気を行なった。

【0110】その後、転写用レーザーを転写用フィルム上から照射した。この時の転写用レーザーのパワーは、16Wであった。レーザー照射後転写用フィルムを剥離するとレーザーをスキャンさせた場所のみに有機層14と第二電極10とが転写法にて形成されていた。

【0111】転写法にて第二電極10を形成した支持基板1に前もって洗浄しておいた封止ガラスを隔壁と接するように貼り付けて封止膜6を形成し、第二電極と封止ガラスとの間の中空ギャップが6μm以上になるよう封止を行なった。なお、これら転写用フィルムと第一電極2の張り合わせから封止までの工程は乾燥した窒素中に行なった。

【0112】このようにして作成した有機LED素子に駆動用電源及び信号を入力したところ動画表示が可能なディスプレイが完成し、画素に印加した電圧が5Vのとき500cd/m<sup>2</sup>を得ることができた。

#### 【0113】実施例7

TFT素子付きのガラス基板(0.7mm)上に第一電極2としてアルミニウムとLiF(10wt%)の共蒸着膜を150nmの厚さに抵抗加熱法にて成膜した後、フォトリソグラフィ法にて画素を形成し、第一電極付きの支持基板1を作成した。続いて、第一電極付き支持基板1上に画素を囲うように隔壁としてSiO<sub>2</sub>をフォトリソグラフィ法にて7μmの厚さに成膜した。

【0114】一方、転写用フィルムとして、まず、ペスフィルム上に光一熱交換層としてカーボンを分散させたエポキシ樹脂層を5μmの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温にて乾燥した。続いて、剥離層としてポリαメチルスチレン膜を1μmの厚さにスピンコート法にて成膜し、室温乾燥を行なった。

【0115】このようにして作成した転写用フィルム上にホール輸送層9としてPEDOT/PSS(溶媒:水)を30nmの厚さにスピンコート法にて成膜後、窒素雰囲気下において130℃の温度で5分間乾燥した。

【0116】その後、有機発光層4としてポリフルオレン誘導体(溶媒:トルエン)を80nmの厚さにスピンコート法にて成膜し、窒素雰囲気下において130℃の温度で1時間乾燥し、転写用フィルムを作成した。

【0117】このように作成した転写用フィルムを前記のように準備した支持基板1にセットした後に転写用フィルム上をローラーにて転写用フィルムと第一電極付き基板1との間の脱気を行ないながら転写用フィルムと第一電極付き基板1の間を真空ポンプにて脱気を行なった。

【0118】その後、転写用レーザーを転写用フィルム上から照射した。この時の転写用レーザーのパワーは、16Wであった。レーザー照射後転写用フィルムを剥離するとレーザーをスキャンさせた場所のみに有機層14が転写法にて形成されていた。

【0119】この支持基板1をスパッタ装置付き蒸着装置にセットし、まず蒸着装置にてLi<sub>2</sub>Oを4Åの厚さに成膜した後、DCマグネトロンスパッタ法にて酸化亜鉛酸インジウムの第二電極10を150nm成膜した。

【0120】この第二電極10を形成した支持基板1に前もって洗浄しておいた封止ガラス(d=1.5)を隔壁と接するように貼り付けて封止膜6を形成し、第二電

極と封止ガラスとの間の中空ギャップが6μm以上になるように封止を行なった。なお、これら転写用フィルムと第一電極の張り合わせから封止までの工程は乾燥した窒素中にて行なった。

【0121】このようにして作成した有機LED素子に駆動用電源及び信号を入力したところ動画表示が可能なディスプレイが完成し、画素に印加した電圧が5Vのとき500cd/m<sup>2</sup>を得ることができた。

#### 【0122】

【発明の効果】この発明によれば、金属電極と、透明電極とに挟まれた有機層を有する有機LED素子において、金属電極および/又は有機層の一部に金属化合物および/又は金属塩との混合層を設けることにより、光の利用効率が高く、表示品位が高く、寿命が長い素子が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る有機LED素子の基本構成を示す断面図である。

【図2】この発明に係る有機LED素子の一例を示す断面図(第一電極が金属と金属化合物あるいは金属塩との混合体にて形成されている場合)である。

【図3】この発明に係る有機LED素子の他の例を示す断面図(有機層の電子輸送層に金属化合物あるいは金属塩が混合されている場合)である。

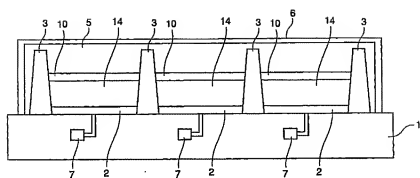
【図4】この発明に係る有機LED素子のさらに他の例を示す断面図(第一電極が金属と金属化合物あるいは金属塩混合体にて形成されてかつ、有機層の電子輸送層に金属化合物又は金属塩が混合されている場合)である。

【図5】この発明に係る有機LEDデバイスの製造方法の一例を示す工程説明図である。

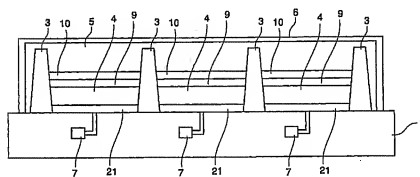
#### 【符号の説明】

1. 支持基板
2. 第一電極
3. 隔壁
4. 有機層
5. 中空ギャップ
6. 封止膜
7. TFT素子
9. ホール輸送層
10. 第二電極
11. 有機層形成用転写フィルム
12. レーザー
21. 第一電極
22. 電子輸送層

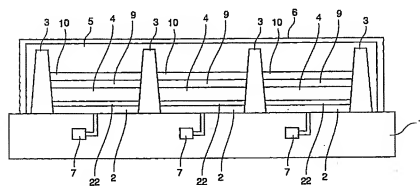
【図1】



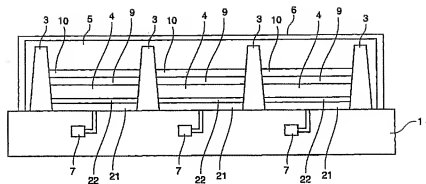
【図2】



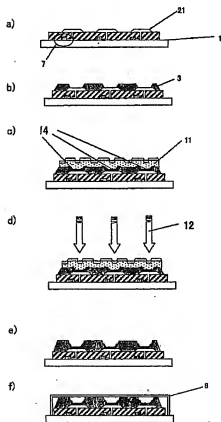
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 0 5 B 33/22  
33/26

識別記号

F I  
H 0 5 B 33/22  
33/26

テマコード\* (参考)  
Z  
Z